

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 18/78 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818378.9

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1300209C

[22] 申请日 2002.9.17 [21] 申请号 02818378.9

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 20 [33] JP [31] 287773/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/009519 2002. 9. 17

[87] 国际公布 WO2003/027163 日 2003. 4. 3

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 19

[73] 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 渡边慎一郎 直井邦夫

[56] 参考文献

CN1205717A 1999. 1. 20

US5369207A 1994. 11. 29

CN1230971A 1999. 10. 6

US5461135A 1995. 10. 24

EP0744422A1 1996. 11. 27

JP10 - 168155A 1998. 6. 23

EP0682012B1 1998. 10. 28

US5767220A 1998. 6. 16

审查员 孙 红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 45 页

[54] 发明名称

含脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯组合物和高
固含量涂料

[57] 摘要

一种包含脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯组合物，它是由脂族二异氰酸酯获得的，其中在基本上没有溶剂和脂族二异氰酸酯的情况下，(i) 分子量为 700 或更低的组分的含量为 20 - 60%，(ii) 重均分子量与数均分子量之比为 1.20 - 5.00，(iii) 25℃ 时，聚异氰酸酯组合物的粘度(单位：mPa · s)与异氰酸酯基官能团的数均数量之比由下式表示：粘度 (mPa · s) / 官能团的数均数量 ≤ 240。

1. 包含脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯组合物，它是由脂族二异氰酸酯获得的，其中在基本上没有溶剂和脂族二异氰酸酯的情况下，

(i) 分子量为 700 或更低的聚异氰酸酯组分的含量为 20-60%重量，

(ii) 重均分子量与数均分子量之比为 1.20-5.00，并且

(iii) 25℃时，以 mPa·s 表示的该聚异氰酸酯组合物的粘度与异氰酸酯基团的官能团的数均数量之比由下式表示：

粘度/官能团的数均数量 ≤ 240 ，和

(iv) 相对于包含脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯组合物，氨酯二酮产物的含量为 10% 重量或更少，

(v) 所述聚异氰酸酯组合物中异氰脲酸酯基团与脲基甲酸酯基团的摩尔比为 0/100-25/75。

2. 权利要求 1 的聚异氰酸酯组合物，其中异氰脲酸酯基团与脲基甲酸酯基团的摩尔比为 0/100-15/85。

3. 权利要求 1 或 2 的聚异氰酸酯组合物，其中所述官能团的数均数量为 2.60-5.00。

4. 权利要求 3 的聚异氰酸酯组合物，其中所述官能团的数均数量为 3.25-5.00。

5. 权利要求 1 的聚异氰酸酯组合物的生产方法，包括：

通过利用作为原料化合物的脂族二异氰酸酯、具有一个羟基的有机化合物和有多个羟基的有机化合物，进行形成氨基甲酸酯的反应和形成脲基甲酸酯的反应，其中二异氰酸酯的异氰酸酯基和具有一个羟基的有机化合物的羟基的摩尔比为 4/1-100/1，和二异氰酸酯的异氰酸酯基和具有多个羟基的有机化合物的羟基的摩尔比为 6/1-100/1，和其中进行形成脲基甲酸酯的反应使得聚异氰酸酯组合物中异氰脲酸酯基/脲基甲酸酯基的摩尔比变成 0/100-25/75，其中通过利用作为催化剂的包含至少一种选自如下元素的化合物来进行所述形成脲基甲酸酯的反应：锆，铋，锡，铅，锌，钙，镁和锂。

6. 高固含量涂料组合物, 包含: (a) 作为基料的多元醇组合物和 (b) 含权利要求 1 的聚异氰酸酯组合物的固化剂组合物。

7. 权利要求 6 的高固含量涂料组合物, 其中作为基料的多元醇组合物包含数均分子量为 500-10000 的丙烯酸类多元醇或者聚酯多元醇。

8. 权利要求 6 或 7 的高固含量涂料组合物, 其中涂料的固含量为 65%或更高。

9. 用于单组分聚氨酯漆的固化剂, 其包含权利要求 1 的聚异氰酸酯组合物和封端剂。

含脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯 组合物和高固含量涂料

技术领域

本发明涉及含脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯组合物及其生产方法，并且涉及含聚异氰酸酯组合物和作为基料的多元醇涂料组合物。

背景技术

脂族聚异氰酸酯已广泛用作耐候性优异的油漆固化剂。特别是，由六亚甲基二异氰酸酯(以下简称HDI)生产的聚异氰酸酯已广泛用于各种应用，如建筑构造，汽车等等。然而，通过二异氰酸酯低聚获得的聚异氰酸酯具有相对高的粘度，并且在许多情况下，在使用之前需要用各种有机溶剂进行稀释。然而，在油漆领域，考虑到对于空气污染和节省原料的环境保护，有机溶剂用量的减少是一个急待解决的问题。在这种情况下，由于易于加工处理并且为了减少有机溶剂的用量，一直需要低粘度的聚异氰酸酯组合物。

作为低粘度的聚异氰酸酯，已知的有，由HDI和具有一个羟基的有机化合物形成的单脲基甲酸酯产物。然而，所述产物的问题在于它只有少量的官能团，即2个官能团，并且在固化性能方面较差。

JP-A-4-306218, JP-A-2-250872, JP-A-5-70444和JP-A-5-222007提出了一种通过使二异氰酸酯和一价醇反应以形成氨基甲酸酯，然后使氨基甲酸酯与形成异氰脲酸酯的催化剂进行三聚而获得低粘度聚异氰酸酯的方法。然而，该方法的产物主要由异氰脲酸酯产物组成，并混合有由一价醇获得的单脲基甲酸酯产物。用这种方法，难以设计出有多于三个官能团的多官能聚异氰酸酯。

作为易溶于低极性有机溶剂中的聚异氰酸酯组合物，JP-A-9-12660提出了具有脲基甲酸酯基团的异氰脲酸酯型聚异氰酸酯，它是通过使用作为原料化合物的、具有6-20个碳原子的一价醇，

和具有4-40个碳原子的二元醇而获得的。然而,在该出版物中披露的聚异氰酸酯主要还是由异氰脲酸酯产物组成。因此,当试图设计出有多于三个官能团的多官能聚异氰酸酯时,分子量将变得更高。特别是,当存在二元醇时,通过形成异氰脲酸酯反应,分子量将明显变高。因此,难以获得具有许多官能团的低粘度聚异氰酸酯组合物。

有脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯披露于GB 994890、JP-A-46-1671、JP-A-64-66155、JP-A-7-304728、JP-A-8-188156等中。其说明书披露了许多工作实施例,但没有提出具有低粘度、许多官能团和优异固化性能的聚异氰酸酯的实际组分。

JP-A-54-14921披露了通过利用酸催化剂而进行形成脲基甲酸酯的反应。有关用于生产具有脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯的醇羟基化合物,作为其实例,其中列出了一元至四元醇。其中表明:具有脲基甲酸酯基团的所得聚异氰酸酯的官能度可通过适当选择羟基化合物而在大范围内进行控制。然而,其中没有披露具有低粘度、许多官能团、和优异固化性能的聚异氰酸酯组合物。此外,在该出版物中披露的利用强酸的方法的问题在于形成脲基甲酸酯的能力不太高。因此,必须在相对高的温度下进行长时间的反应,并因此在某些情况下所得的聚异氰酸酯可能会褪色。

JP-A-64-66155披露了一种通过在高温下进行短时间的加热而生产具有脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯的方法。在工作实施例中列出了将六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和一元醇和二元醇用作原料化合物,但没有披露具有低粘度和许多官能团的聚异氰酸酯组合物。在其中所披露的方法中,由于脲基甲酸酯的形成是通过加热进行的,因此,可以认为,将发生增加分子量的反应,如形成异氰脲酸酯的反应。因此,在工作实施例中获得的产物中,异氰酸酯基的含量低于来自组合物的预期值,并且所披露的粘度高于预期值。

作为低粘度聚异氰酸酯,JP-A-9-216930披露了粘度大于700 mPa.s的聚异氰酸酯和粘度低于200 mPa.s的脂族(脂环族)三异氰酸酯的混合物。利用脂族(脂环族)三异氰酸酯形成的聚异氰酸酯,与利用HDI

等形成的通常聚异氰酸酯相比，往往会形成更硬且更脆的涂膜；并且具有有限可用性，因此，目前难以用于工业生产。另外，作为对比例，该出版物披露了由一元醇获得的单脲基甲酸酯产物和异氰脲酸酯产物的混合物，其具有低的分子量和不足的强度，此外还具有少量的官能团。该出版物披露：与具有缩二脲基或异氰脲酸酯基的聚异氰酸酯相比，具有由含更多官能团的醇生产的脲基甲酸酯基的聚异氰酸酯没有表现出有利的粘度，而表明了通过利用具有由多元醇得到的脲基甲酸酯基的聚异氰酸酯难以生产出低粘度的聚异氰酸酯

发明内容

鉴于上述情况，本发明的目的是提供低粘度且固化性能优异的聚异氰酸酯组合物，另外还提供包含该聚异氰酸酯组合物和作为基料的多元醇组合物的高固含量涂料组合物。

本发明者进行了深入细致的研究并且发现，上述目的可通过确定包含脲基甲酸酯基的聚异氰酸酯组合物中异氰酸酯基的数量和聚异氰酸酯组合物的分子量分布以满足特定条件，并且通过将聚异氰酸酯组合物与具有低分子量的多元醇组合物混合而实现。在该发现的基础上完成了本发明。

也就是说，本发明涉及：

(1) 包含脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯组合物，它是由脂族二异氰酸酯获得的，其中在基本上没有溶剂和脂族二异氰酸酯的情况下，

(i) 分子量为700或更低的组分的含量为20-60%重量，

(ii) 重量平均分子量与数均分子量之比为1.20-5.00，并且

(iii) 25℃时，聚异氰酸酯组合物的粘度(单位：mPa.s)与异氰酸酯基官能团的数均数量之比由下式表示：

粘度(mPa.s)/官能团的数均数量 < 240，

(2) 上述聚异氰酸酯组合物，其中，脲基甲酸酯基团的含量以异氰脲酸酯基/脲基甲酸酯基的摩尔比计为0/100-25/75，

(3) 上述聚异氰酸酯组合物，其中，脲基甲酸酯基团的含量以异氰脲酸酯基/脲基甲酸酯基的摩尔比计为0/100-15/85，

(4) 上述聚异氰酸酯组合物, 其中, 所述官能团的数均数量为 2.60-5.00,

(5) 上述聚异氰酸酯组合物, 其中, 所述官能团的数均数量为 3.25-5.00,

(6) 生产上述聚异氰酸酯组合物的方法, 包括:

通过利用作为原料化合物的脂族二异氰酸酯、有一个羟基的有机化合物和有多个羟基的有机化合物来进行形成氨基甲酸酯的反应和形成脲基甲酸酯的反应, 其中, 进行形成脲基甲酸酯的反应使得聚异氰酸酯组合物中异氰脲酸酯基/脲基甲酸酯基的摩尔比变成 0/100-25/75,

(7) 上述方法, 其中, 通过利用作为催化剂的、包含至少一种选自如下元素的化合物来进行所述形成脲基甲酸酯的反应, 所述元素为: 锆、铋、锡、铅、锌、钙、镁和锂,

(8) 高固含量涂料组合物, 包含 (a) 作为基料的多元醇组合物, 和 (b) 包含上述聚异氰酸酯组合物的固化剂组合物,

(9) 上述高固含量涂料组合物, 其中, 作为基料的多元醇组合物包含数均分子量为 500-10000 的丙烯酸类多元醇或者聚酯多元醇,

(10) 上述高固含量涂料组合物, 其中, 涂料中不挥发成分占 65% 重量或更多,

(11) 上述高固含量涂料组合物, 其中, 待涂布的物体为汽车车身或汽车用塑料零件,

(12) 上述高固含量涂料组合物, 其用于表面透明涂层, 和

(13) 用于单组分聚氨酯漆的固化剂, 其包含上述聚异氰酸酯组合物和封端剂。

实施本发明的最佳方式

在本发明中, 使用至少一种选自脂族二异氰酸酯的二异氰酸酯。作为所述的二异氰酸酯, 例如所述的脂族二异氰酸酯包括四亚甲基二异氰酸酯, 五亚甲基二异氰酸酯, HDI, 三甲基六亚甲基二异氰酸酯, 赖氨酸二异氰酸酯等等。其中, HDI 是最优选的, 这是因为所得组合

物的粘度往往较低。

本发明的聚异氰酸酯组合物含有脲基甲酸酯基团。具有脲基甲酸酯基团的化合物以下简称为脲基甲酸酯产物，它主要由单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物组成。

单脲基甲酸酯产物是由两个二异氰酸酯分子和一个具有一个羟基的有机化合物分子所形成的聚异氰酸酯，并且在分子中具有一个脲基甲酸酯基团和两个异氰酸酯基。此外，多脲基甲酸酯产物是由二异氰酸酯和具有多个羟基的有机化合物所形成的聚异氰酸酯，并且在分子中具有两个或更多个脲基甲酸酯基和四个或更多个异氰酸酯基。作为用于降低聚异氰酸酯粘度的组分，单脲基甲酸酯产物是重要的，而作为用于增加固化性能的组分，多脲基甲酸酯产物是重要的。本发明的聚异氰酸酯组合物是在特定条件下单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物的混合物，其特征在于特定的条件，如分子量，平均官能度，以及特定的粘度值。

本发明的聚异氰酸酯组合物中，分子量为700或更低的组分的含量为20-60%重量，优选23-55%重量，更优选25-50%重量，在基本上没有有机溶剂和起始二异氰酸酯的情况下。分子量为700或更低的组分主要由单脲基甲酸酯产物组成，并且具有降低聚异氰酸酯组合物粘度的作用。然而，单脲基甲酸酯产物的官能团为两个并且具有低的固化性能。如果分子量为700或更低的组分的含量为20%重量或更高的话，能够获得足够低的粘度，如果所述含量为60%重量或更低的话，将获得足够的固化性能。

用于本发明的溶剂指的是为稀释聚异氰酸酯组合物而使用的有机溶剂。因此，对于聚异氰酸酯组合物具有低溶解度的化合物以及与聚异氰酸酯组合物反应的化合物不是优选的。有机溶剂实际例子例如包括：脂族烃类溶剂，如矿油精；芳烃类溶剂，如甲苯或二甲苯；酯类溶剂，如乙酸乙酯，乙酸丁酯或者乙酸甲氧基丙酯；醚类溶剂，如二烷基聚亚烷基二醇醚；及其混合物。另外，可使用可商购的石油烃类溶剂，如芳族烃和脂族烃的混合物，例如HAWS, LAWS(由Shell Chemistry

制造), 以及Solvesso #100或者#150(由Exxon Chemical Co., Ltd. 制造)。

作为分子量为700或更低的组分, 除单脲基甲酸酯产物以外, 在某些情况下, 取决于反应条件, 还可以使用: 由三个二异氰酸酯分子的形成异氰脲酸酯的反应所形成的异氰脲酸酯三聚体; 由两个二异氰酸酯分子的形成氨酯二酮反应所形成的氨酯二酮(urethodione)产物; 由一个二异氰酸酯分子和一个具有一个羟基的有机化合物之间的形成氨基甲酸酯的反应所形成的单氨基甲酸酯产物; 由两个二异氰酸酯分子和具有两个羟基的有机化合物之间的形成氨基甲酸酯的反应所形成的二氨基甲酸酯产物; 由二氨基甲酸酯产物和一个二异氰酸酯分子之间的形成脲基甲酸酯的反应所形成的化合物等等。这些化合物的官能团数量至多为3个并且固化性能并不太高, 另外对于聚异氰酸酯组合物没有高的粘度降低作用。这些化合物可以包含在本发明的组合物中, 只要不破坏聚异氰酸酯组合物固化性能和粘度之间的平衡即可, 换句话说, 只要表征本发明聚异氰酸酯组合物的必要条件落在特定值的范围内即可。

在基本上没有溶剂和起始二异氰酸酯的状态下, 在本发明聚异氰酸酯组合物中各组分的主要分子量的下限为174。这相当于四亚甲基二异氰酸酯和甲醇的单氨基甲酸酯产物。在本发明聚异氰酸酯组合物中基本上不包括具有所述下限或更低分子量的化合物, 这是因为所述化合物相当于有机溶剂或起始二异氰酸酯。

分子量超过700的组分的含量为40-80%重量, 优选为45-77%重量, 更优选为50-75%重量。分子量超过700的组分主要由多脲基甲酸酯产物组成, 并且具有增加组合物固化性能的作用。除多脲基甲酸酯产物以外, 分子量超过700的组分包括: 五聚体或更高低聚体的异氰脲酸酯产物, 由单脲基甲酸酯产物或多脲基甲酸酯产物的异氰酸酯基的形成异氰脲酸酯的反应所获得的化合物, 等等。这些化合物具有四个或更多个官能团, 并且具有高的固化性能, 但粘度很高。如果这些化合物的含量高的话, 聚异氰酸酯组合物的粘度将增加。另外, 这些化合物可

以包含在本发明组合物中，只要表征聚异氰酸酯组合物的官能度和粘度落在特定的范围内即可。

分子量不大于700的组分的含量可通过凝胶渗透色谱法(以下简称GPC)来测量。GPC可通过分析曲线来调节，例如通过利用分子量约1000至100000的标准聚苯乙烯的分子量制得的分析曲线来进行调节。

在下文中将描述利用GPC的测量方法。有关聚异氰酸酯组合物和作为基料随后提及的多元醇组合物的分子量的测定值均通过下列测量方法获得。所用的装置：HLC-8120(由TOSOH CORPORATION制造)，所用的柱：TSK GEL SuperH1000, TSK GEL SuperH2000, 和 TSK GEL SuperH3000(均由TOSOH CORPORATION制造)，试样浓度：5wt/vol%，载体：THF，检测方法：视差折光率测定仪，排出流速率：0.6毫升/分，柱温：30℃。通过在六亚甲基二异氰酸酯型聚异氰酸酯组合物(DURANATE TPA-100, 由Asahi Kasei Kabushiki Kaisha制造)中使用作为标准的、分子量为50000-2050的聚苯乙烯{由GL Sciences Inc. 制造的PSS-06(Mw 50,000), BK13007 (Mp=20,000, Mw/Mn=1.03), PSS-08 (Mw=9000), PSS-09 (Mw=4000), 和 5040-35125 (Mp=2050, Mw/Mn=1.05)}和异氰脲酸酯产物的三聚体至七聚体(异氰脲酸酯三聚体的分子量 = 504, 异氰脲酸酯五聚体的分子量 = 840, 异氰脲酸酯七聚体的分子量 = 1176)以及HDI (分子量 = 168)，而制备GPC的分析曲线。

在本发明中使用的措词“基本上没有”指的是：所包含的溶剂或二异氰酸酯的量不使聚异氰酸酯组合物的粘度或异氰酸酯基含量明显改变。作为大致的标准，所述溶剂或二异氰酸酯的含量相对于聚异氰酸酯组合物小于1%重量。

在下文描述的所有特定的值均是在基本上没有溶剂和二异氰酸酯组分的状态下获得的值。

在本发明聚异氰酸酯组合物中，重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比值范围(Mw/Mn)为1.20-5.00，优选为1.20-4.00，更优选从1.30-3.00。Mw/Mn表示单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物的比

例,并且是显示粘度和固化性能之间平衡的指标之一。当 M_w/M_n 为1.20或更高时,单脲基甲酸酯产物的比例较低(多脲基甲酸酯产物的比例较高),并且具有足够的固化性能。此外, M_w/M_n 为5.00或更低时,多脲基甲酸酯产物的量较少,且多脲基甲酸酯产物的分子量较低,因此,聚异氰酸酯组合物具有低的粘度。

M_n 和 M_w 可通过GPC来测量。

对本发明聚异氰酸酯组合物的数均分子量和重均分子量并没有特别的限制,但优选的是 M_n 为450-1200,更优选500-1000,更为优选550-900;而 M_w 优选为540-6000,更优选600-5000,进一步更优选660-4500。当 M_n 为450或更高并且 M_w 不低于540时,聚异氰酸酯组合物的官能团数量是足够的并且具有足够的固化性能。当 M_n 为1200或更低且 M_w 为6000或更低时,粘度较低。

对本发明聚异氰酸酯组合物的异氰酸酯基含量(以下简称NCO%)没有特别的限制,但相对于聚异氰酸酯组合物优选为8-25%重量,更优选10-23%重量,进一步更优选12-22%重量。当NCO%为8%重量或更高时,聚异氰酸酯组合物的分子量较低,并且所述组合物的粘度较低。当NCO%为25%或更低时,脲基甲酸酯产物的含量足够并且粘度和固化性能之间的平衡良好。

例如,通过使聚异氰酸酯组合物的异氰酸酯基与过量的胺如二丁胺反应,然后用酸如盐酸对剩余的胺进行反滴定,可获得NCO%。

对聚异氰酸酯组合物的异氰酸酯基的官能团的数均数量(下文也称之为 f_n)没有特别的限制,但优选的是2.60-5.00,更优选2.80-4.50,仍更为优选3.00-4.00,进一步更优选3.25-4.00。当 f_n 为2.60或更高时,固化性能足够,而当 f_n 为5.00或更低时,能保持低粘度。对于固化性能指标,本质上讲,合适的是官能团的重均数量。然而,在聚异氰酸酯组合物的情况下,在分子量和官能团数量之间没有线性比例关系,因此,难以从重均分子量获得官能团的重均数量。因此,在本发明中,将官能团的数均数量 f_n 用作显示固化性能的指标之一。

官能团的数均数量 f_n 可由下式获得:

$$fn = Mn \times NCO \% / 4200$$

对本发明聚异氰酸酯组合物在25℃的粘度没有特别的限制，但优选的是100-1000 mPa.s，更优选150-900 mPa.s，进一步更优选200-800 mPa.s。当粘度为100 mPa.s或更高时，聚异氰酸酯组合物的官能团的数量和固化性能是足够的。当粘度为1000 mPa.s或更低时，其具有低粘度并且能够形成高固含量的组合物。顺便提及，本发明中的粘度在下列条件下进行测量。测量装置为E型粘度计(由TOKIMEC INC.制造)，并且测量温度为25℃。作为转子，使用标准转子(1°34'×R24)。转速如下：

100r.p.m. (在小于128 mPa.s的情况下)

50r.p.m. (在128-256 mPa.s的情况下)

20r.p.m. (在256-640 mPa.s的情况下)

10r.p.m. (在640-1280 mPa.s的情况下)

5r.p.m. (在1280-2560 mPa.s的情况下)

在本发明的聚异氰酸酯组合物中，在25℃时的粘度与fn之比满足下列条件：

$$\text{粘度(mPa.s)} / fn \leq 240$$

粘度与官能团的数均数量之比为240或更低，优选为220或更低，更优选为200或更低。当比值为240或更低时，能够获得具有低粘度和高固化性能的聚异氰酸酯组合物。对粘度与官能团的数均数量的比值下限没有特别的限制，但优选为50或更大，更优选为80或更大，进一步更优选100或更大。当该比值为50或更大时，官能团的数均数量足够大，并且能够获得具有优异固化性能的聚异氰酸酯。

在本发明中，当包含脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯组合物满足如上所述的分子量为700或更低的组分的含量、Mw/Mn、粘度/fn时，能够显示出低粘度和优异的固化性能。

另外，如果必要的话，本发明的聚异氰酸酯组合物可以包含除脲基甲酸酯产物以外的组分，只要所述组分落在这些条件的范围内即可。所述组分的例子例如包括：异氰脲酸酯产物(在下文，描述“异氰脲酸

酯产物”指的是不仅包括三聚体而且还包括五聚体或更高级低聚体的异氰酸酯产物), 缩二脲产物, 氨酯二酮产物, 氨基甲酸酯加合物产物, 等等。

其中, 异氰脲酸酯产物必须包含聚合物组分, 其高含量不是优选的。包含在本发明聚异氰酸酯组合物中的异氰脲酸酯产物的数量范围并没有特别的限制, 但异氰脲酸酯基团与脲基甲酸酯基团的摩尔比优选0/100-25/75, 更优选0/100-15/85, 进一步更优选0/100-10/90。特别是, 当异氰脲酸酯基团与脲基甲酸酯基团的摩尔比为0/100-25/75时, 能够获得低粘度。

另外, 脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的摩尔比可通过 $^1\text{H-NMR}$ 获得。下面是借助 $^1\text{H-NMR}$ 测量聚异氰酸酯组合物方法的一个例子, 所述聚异氰酸酯组合物通过利用作为原料化合物的六亚甲基二异氰酸酯和由此获得的异氰酸酯预聚物而生产。在本发明中, 脲基甲酸酯基团/异氰脲酸酯基团的摩尔比在下列条件下进行测量。

用 $^1\text{H-NMR}$ 的测量方法的例子:

以10%重量的浓度, 将聚异氰酸酯组合物溶解于氘化的氯仿中(相对于四甲硅烷的聚异氰酸酯组合物添加0.03%重量)。作为化学位移标准, 将四甲硅烷的氢信号处理成为0 ppm。借助 $^1\text{H-NMR}$, 约为8.5ppm的键合至脲基甲酸酯基团的氮上的氢原子的信号区域(1摩尔氢原子对1摩尔脲基甲酸酯基团)与约为3.85ppm的与异氰脲酸酯基团相邻的亚甲基的氢原子的信号区域(6摩尔氢原子对1摩尔异氰脲酸酯基团)之比如下:

脲基甲酸酯基团/异氰脲酸酯基团=(约8.5ppm的信号区域):(约3.85ppm的信号区域)/6。

此外, 氨酯二酮(urethodione)产物具有两个官能团, 因此降低了交联能力, 而且通过加热等等易于分解, 从而产生HDI。出于安全考虑, 氨酯二酮的含量为10%重量或更低, 优选为7.5%重量或更低, 更优选为5%重量或更低。通过利用内标法, 用FT-IR测量 1770cm^{-1} 附近氨酯二酮基团的峰高与 1720cm^{-1} 附近脲基甲酸酯基团峰高之比, 可获得氨酯

二酮产物的量。

另外，与其官能团数量相比，氨基甲酸酯产物具有高粘度，因此，其高含量不是优选的。对包含在本发明聚异氰酸酯组合物中的氨基甲酸酯产物的含量范围没有特别的限制，但优选为20%重量或更低，更优选为15%重量或更低，仍更为优选10%重量或更低。

此外，缩二脲产物和其它的二异氰酸酯聚合物包含聚合物组分，因此，其高含量不是优选的。对包含在本发明聚异氰酸酯组合物中的缩二脲产物和其它二异氰酸酯聚合物的含量范围没有特别的限制，但优选为20%重量或更低，更优选为15%重量或更低，进一步更优选10%重量或更低。

下面，将描述本发明聚异氰酸酯组合物的生产方法。

本发明的聚异氰酸酯组合物可通过使脂族二异氰酸酯与具有一个羟基的有机化合物和具有多个羟基的有机化合物的反应，和使得到的化合物进行形成脲基甲酸酯的反应而获得。

对于具有一个羟基的有机化合物没有特别的限制，但优选具有20或更少的碳原子，更优选具有15或更少的碳原子，进一步更优选具有13或更少的碳原子，仍更优选具有9或更少的碳原子。有一个羟基的所述有机化合物例如包括：一价醇，饱和脂族醇如甲醇，乙醇，1-丙醇，2-丙醇，1-丁醇，2-丁醇，异丁醇，1-戊醇，2-戊醇，异戊醇，1-己醇，2-己醇，1-庚醇，1-辛醇，2-乙基-1-己醇，3,3,5-三甲基-1-己醇，十三醇，和十五烷醇；饱和的环状脂族醇，如环戊醇，环己醇，甲基环己醇，和三甲基环己醇；不饱和脂族醇，如丙烯醇，丁烯醇，己烯醇，和丙烯酸2-羟乙酯；包含醚键的醇，如乙二醇单烷基醚，和丙二醇单烷基醚；包含酯键的醇，等等。其中，可以仅单独使用一种，或将两种或更多种结合使用。在这些化合物当中，饱和脂族醇是优选的，这是因为它们将使所得的聚异氰酸酯组合物具有低粘度。此外，更为优选的是：甲醇，乙醇，1-丙醇，2-丙醇，1-丁醇，异丁醇，1-戊醇，2-戊醇，异戊醇，1-己醇，2-己醇，1-庚醇，1-辛醇，2-乙基-1-己醇，以及3,3,5-三甲基-1-己醇，这是因为将使所得的聚异氰酸酯组合物具有

特别低的粘度。另外,作为有一个羟基的有机化合物,可使用具有所谓酚羟基的化合物。

具有多个羟基的有机化合物是具有两个或更多个羟基的有机化合物。对羟基数量没有特别的限制,但优选的是2-8个,更优选2-6个,更为优选的是2-4个。两个或更多个羟基可使聚异氰酸酯组合物的官能团数量足够多。8个或更少的羟基数可使聚异氰酸酯组合物具有足够低的粘度。

对具有多个羟基的有机化合物的分子量没有特别的限制,但优选的是62-5000,更优选62-3000,进一步更优选的是62-2000。实际上,不存在分子量低于62、具有多个羟基的有机化合物。当分子量为5000或更低时,聚异氰酸酯组合物具有低粘度。另外,可以使用具有多个羟基的有机化合物,或者可以使用具有酚羟基的化合物。

具有多个羟基的有机化合物的例子如下所示。

具有两个羟基的化合物的例子例如包括: 烃化合物, 包括乙二醇, 1,2-丙二醇, 1,3-丙二醇, 1,4-丁二醇, 1,3-丁二醇, 1,2-丁二醇, 1,5-戊二醇, 1,6-己二醇, 甲基戊二醇, 环己二甲醇, 新戊二醇, 1,8-辛二醇, 1,9-壬二醇, 2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇, 2,4-二乙基-1,5-戊二醇, 2-乙基-2-丁基-丙二醇, 等等; 具有两个醇羟基的有机化合物, 如聚醚多醇, 包括二甘醇, 三甘醇, 聚乙二醇, 聚丙二醇, 等等以及聚酯多元醇等等; 和具有两个酚羟基的有机化合物, 如氢化双酚A, 双酚A, 等等。在这些化合物当中, 特别优选的是乙二醇, 1,3-丙二醇, 1,4-丁二醇, 1,5-戊二醇, 1,6-己二醇, 1,8-辛二醇, 和1,9-壬二醇, 这是因为所得的聚异氰酸酯组合物具有低粘度以及另外还具有优异的耐候性。

具有三个羟基的化合物的例子例如包括: 具有三个醇羟基的有机化合物, 如甘油, 2-甲基-2-羟甲基-1,3-丙二醇, 2,4-羟基-3-羟甲基戊烷, 1,2,6-己三醇, 和三羟甲基丙烷, 等等。

具有四个或更多个羟基的化合物的例子例如包括: 糖醇, 如包括赤藻糖醇的特屈儿(tettrytol), 包括木糖醇的戊五醇, 以及包括山

梨醇的己六醇；三醇聚合物，如二(三羟甲基丙烷)，等等。

作为具有多个羟基的有机化合物，可以仅使用一种化合物，或可以两种或多种组合使用。

作为本发明聚异氰酸酯组合物的生产方法，可以采用这样的方法，所述方法包括分别使具有一个羟基的有机化合物和有多个羟基的有机化合物单独地进行形成氨基甲酸酯的反应和形成脲基甲酸酯的反应，从而分别独立地产生单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物，然后将它们混合。在这种情况下，二异氰酸酯的异氰酸酯基和具有一个羟基的有机化合物的羟基的摩尔比没有特别的限制，但优选为4/1至100/1，更优选5/1-50/1，进一步更优选6/1-40/1。当该比率为4/1或更大时，由具有一个羟基的有机化合物与二异氰酸酯分子的两个异氰酸酯基的反应所产生的化合物的量较少，因此最终的粘度将变低。当该比率为100/1或更低时，将获得高的生产效率。

二异氰酸酯的异氰酸酯基和具有多个羟基的有机化合物的羟基的摩尔比6/1-100/1，优选为10/1-60/1，更优选15/1-50/1。当该比率为6/1或更大时，多脲基甲酸酯产物具有低粘度，而当该比率为100/1或更低时，将获得高的生产效率。

当由具有两个羟基的有机化合物获得多脲基甲酸酯产物时，本发明的聚异氰酸酯组合物可通过混合单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物而获得，其相应的重量比为10/90-65/35，优选10/90-60/40，更优选15/85-55/45。当单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物的重量比为10/90或更高并且单脲基甲酸酯产物更多时，将获得低粘度，而当所述比率不大于65/35并且多脲基甲酸酯产物更多时，将获得高的固化性能。

当由具有三个羟基的有机化合物获得多脲基甲酸酯产物时，本发明的聚异氰酸酯组合物可通过混合单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物而获得，其相应的重量比为40/60-85/15，优选45/55-80/20，更优选50/50-75/25。当单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物的重量比为40/60或更高并且单脲基甲酸酯产物更多时，将获得低粘度，而当所

述比率为85/15或更低并且多脲基甲酸酯产物更多时,将获得高的固化性能。

当由具有四个或更多个羟基的有机化合物获得多脲基甲酸酯产物时,本发明的聚异氰酸酯组合物可通过混合单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物而获得,其相应的重量比为50/50-90/10,优选55/45-90/10,更优选60/40-85/15。当单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物的重量比为50/50或更高并且单脲基甲酸酯产物更多时,将获得低粘度,而当所述比率为90/10或更低并且多脲基甲酸酯产物更多时,将获得高的固化性能。

如上所述,如果必要的话,可以包含异氰脲酸酯产物等等。因此,可以在形成氨基甲酸酯的反应和形成脲基甲酸酯的反应之前、同时、或之后,进行形成异氰脲酸酯的反应等;或者可以将异氰脲酸酯产物等混入所生产的单脲基甲酸酯产物和多脲基甲酸酯产物的混合物中。

此外,本发明的聚异氰酸酯组合物可通过如下方法获得,所述方法包括使具有一个羟基的有机化合物和具有多个羟基的有机化合物一起进行形成氨基甲酸酯的反应和形成脲基甲酸酯的反应。

当使用具有两个羟基的有机化合物时,具有一个羟基的有机化合物的羟基与具有两个羟基的有机化合物的羟基的摩尔比没有特别的限制,但优选的是10/90-65/35,更优选10/90-60/40,进一步更优选15/85-55/45。当所述比率为10/90或更高并且具有一个羟基的有机化合物更多时,得到的聚异氰酸酯组合物具有低粘度,而当所述比率不大于65/35且具有两个羟基的有机化合物更多时,将获得高的固化性能。

当使用具有三个羟基的有机化合物时,具有一个羟基的有机化合物的羟基与具有三个羟基的有机化合物的羟基的摩尔比没有特别的限制,但优选的是40/60-85/15,更优选45/55-80/20,进一步更优选50/50-75/25。当所述比率为40/60或更高并且具有一个羟基的有机化合物更多时,得到的聚异氰酸酯组合物具有低粘度,而当所述比率为85/15或更低且具有三个羟基的有机化合物更多时,将获得高的固化性

能。

当使用具有四个或更多个羟基的有机化合物时，具有一个羟基的有机化合物的羟基与具有四个羟基的有机化合物的羟基的摩尔比没有特别的限制，但优选的是50/50-90/10，更优选55/45-90/10，进一步更优选60/40-85/15。当所述比率为50/50或更高并且具有一个羟基的有机化合物更多时，得到的聚异氰酸酯组合物具有低粘度，而当所述比率为90/10或更低且具有四个羟基的有机化合物更多时，将获得高的固化性能。

此外，二异氰酸酯的异氰酸酯基和具有一个羟基的有机化合物以及具有多个羟基的有机化合物的总羟基的摩尔比合适的是5/1至100/1，优选8/1-60/1，更优选的是10/1-40/1，进一步更优选的是15/1-40/1。当所述比率为5/1或更高并且异氰酸酯基较多时，聚异氰酸酯组合物具有低粘度，而当所述比率为100/1或更低并且二异氰酸酯较少时，将获得高的生产效率。

考虑到易于生产，更为优选的是这样的方法，所述方法包括使具有一个羟基的有机化合物和具有多个羟基的有机化合物一起进行形成氨基甲酸酯的反应和形成脲基甲酸酯的反应。

对于形成氨基甲酸酯的反应的温度没有特别的限制，但优选的是0-200℃，更优选20-150℃，进一步更优选的是40-120℃。对反应时间没有特别的限制，但优选为10分钟至24小时，更优选为15分钟至15小时，进一步更优选的是20分钟至10小时。当反应温度为0℃或更高时，反应很快，而当温度为200℃或更低时，副反应如形成氨酯二酮将得以抑制，此外还将抑制褪色。当反应时间为10分钟或更长时，反应完成，而当反应时间为24小时或更低时，生产效率不太差，此外副反应将得以抑制。形成氨基甲酸酯的反应可在没有催化剂或在催化剂的存在下进行，所述催化剂如锡类，胺类等等。

可以通过利用任何方法进行形成脲基甲酸酯的反应，但优选的是应当在下列特定条件下进行。通常，当进行形成脲基甲酸酯的反应时，在许多情况下，形成异氰脲酸酯的反应将作为副反应而发生。然而，

形成异氰脲酸酯的反应往往会形成高分子量低聚物，并且得到的聚异氰酸酯组合物往往容易具有高粘度。因此，在本发明中，在抑制形成异氰脲酸酯的的反应的条件下进行形成脲基甲酸酯。作为本发明中形成脲基甲酸酯的的反应的条件，通过形成脲基甲酸酯的反应获得的产物中，异氰脲酸酯基团与脲基甲酸酯基团的摩尔比应该在0/100-25/75，优选为0/100-15/85，进一步更优选0/100-10/90。当该比率为0/100-25/75时，可能使聚异氰酸酯组合物的官能团数量变多，同时使组合物的粘度保持在低水平。

为了在所述条件下进行形成脲基甲酸酯的反应，优选使用特定的形成脲基甲酸酯的催化剂，所述催化剂对于形成脲基甲酸酯的反应具有高选择性。所述催化剂的优选例子包括：含铅化合物，含锌化合物，含锡化合物，含锆化合物，含铋化合物，含钙化合物，含镁化合物，和含锂化合物。可使用这些化合物的一种或两种或多种。

在这些催化剂当中，更优选的是含锌化合物，含铅化合物，含锡化合物，含锆化合物，和含铋化合物；进一步更优选的是含锆化合物，和含铋化合物；最优选的是含锆化合物。

含锌化合物意指在分子中包含锌的化合物，并且优选的是有机锌羧酸盐，如2-乙基己酸锌，环烷酸锌等等。

含铅化合物意指分子中包含铅的化合物，并且优选的是有机铅羧酸盐，如2-乙基己酸铅，辛酸铅，环烷酸铅等等。

含锡化合物指的是在分子中包含锡的化合物，并且其例子包括有机酸的锡(II)盐，有机锡盐，和卤化锡(II)。优选的锡化合物例子是锡(II)的氯化物、溴化物、和碘化物，2-乙基己酸锡，辛酸锡，和二月桂酸二丁锡。

含锆化合物意指分子中包含锆的化合物，特别优选的是包含14-55%重量锆的化合物。锆化合物包括例如，氧锆基卤化物，四烷氧基锆，羧酸锆，氧锆基羧酸盐(氧化锆的羧酸盐)，等等。特别优选的是氧锆基羧酸盐和四烷氧基锆，并且其中氧锆基羧酸盐是更为优选的。

含铋化合物指的是分子中包含铋的化合物。含铋化合物的例子包

括例如卤化铋，羧酸铋，等等。特别优选的是羧酸铋。

可用作羧酸铈，氧铈基羧酸盐，和羧酸铋的原料化合物的羧酸例如包括：饱和的脂族羧酸，如甲酸，乙酸，丙酸，丁酸，戊酸，己酸，辛酸，2-乙基己酸，癸酸，十二酸，十四酸，和十五酸；饱和的环状羧酸，如环己酸和环戊酸；上述羧酸如环烷酸的混合物；不饱和的脂族羧酸，如油酸，亚油酸，和亚麻酸；芳香族羧酸，如苯甲酸，甲苯甲酸，和二苯基乙酸，等等。

在这些化合物中，环烷酸氧铈(氧化铈的环烷酸盐)，2-乙基己酸氧铈(氧化铈的2-乙基己酸盐)，环烷酸铋，2-乙基己酸铋，2-乙基己酸锡，环烷酸锡，2-乙基己酸铅，和环烷酸铅是优选的，这是因为它们在工业上易于获得并且对于形成脲基甲酸酯的反应具有高的选择性。环烷酸氧铈和2-乙基己酸氧铈基是特别优选的，这是因为它们被认为是高安全性的。

形成脲基甲酸酯的催化剂用量没有特别的限制，但以反应物总重量计，优选0.001-2.0%重量，更优选0.01-0.5%重量。0.001%重量或更多的用量可显示出足够的催化作用，而2%重量或更低的用量使得能够容易地控制形成脲基甲酸酯的反应。

在本发明中，对形成脲基甲酸酯的催化剂的添加方法没有限制。例如，可以在生产包含氨基甲酸酯基团的化合物之前添加催化剂，即，在二异氰酸酯和具有羟基的有机化合物之间的形成氨基甲酸酯的反应之前添加；或者在二异氰酸酯和具有羟基的有机化合物之间的形成氨基甲酸酯的反应期间添加；或者在生产包含氨基甲酸酯基的化合物之后添加。此外，在催化剂的添加方法中，形成脲基甲酸酯的催化剂的所需量可一次全部添加或逐渐添加。另外，可采用以恒定添加速率连续添加催化剂的方法。

在本发明中，形成脲基甲酸酯的反应通常在20-200℃，优选在30-180℃，更优选在40-160℃的温度下进行。在20℃或更高的温度时，形成脲基甲酸酯的催化剂的必需量可减少，并且完成反应所需的时间也将缩短。另外，在200℃或更低的温度时，将抑制副反应如形成氨酯

二酮的反应，并且不会发生反应产物的褪色问题。

在生产本发明聚异氰酸酯组合物中的形成脲基甲酸酯的反应中，优选的是使氨基甲酸酯基团至脲基甲酸酯基的转化率尽可能的高。通过将氨基甲酸酯基转化成脲基甲酸酯基，将可能增加异氰酸酯基的官能团数量，同时保持低粘度。

形成氨基甲酸酯的反应和形成脲基甲酸酯的反应在没有溶剂的情况下进行，但根据需要，也可能使用作为溶剂的、与异氰酸酯基没有反应性的有机溶剂，如酯类溶剂，包括乙酸乙酯和乙酸丁酯；酮类溶剂，包括甲基乙基酮；烃类溶剂，包括矿油精；芳香族溶剂，包括甲苯，二甲苯，和二乙苯；二烷基聚亚烷基二醇醚，等等，或其混合物。

在本发明中，反应过程可通过测量NCO%或者反应混合物的折射率进行监控。

形成脲基甲酸酯的反应可通过冷却至室温或添加反应终止剂使其终止，但当使用形成脲基甲酸酯的催化剂时，优选的是，通过添加反应终止剂使反应终止。如果不添加反应终止剂的话，将发生副反应，如形成异氰脲酸酯的反应。对反应终止剂的添加量没有特别的限制，但优选的是，其摩尔量为形成脲基甲酸酯催化剂添加量的0.25-20倍，更优选为0.5-16倍，进一步更优选的是1.0-12倍。在使用高于0.25-20倍的终止剂的情况下，有可能完全使催化剂失活而不会产生混浊等等。

作为反应终止剂，可使用使形成脲基甲酸酯的催化剂失活的任何化合物。反应终止剂的例子包括具有磷酸酸性的化合物，如磷酸，焦磷酸，偏磷酸，和聚磷酸；磷酸，焦磷酸，偏磷酸，和聚磷酸的单烷基或二烷基酯；卤代乙酸，如一氯乙酸；苯甲酰氯，磺酸酯，硫酸，硫酸酯，离子交换树脂，螯合剂等等。考虑到工业化，由于磷酸，焦磷酸，偏磷酸，聚磷酸，和磷酸单烷基或二烷基酯几乎不腐蚀不锈钢，因此它们是优选的。磷酸单酯和磷酸二酯包括例如磷酸单乙基酯，磷酸二乙基酯，磷酸单丁酯，磷酸二丁酯，磷酸单(2-乙基己基)酯，磷酸二(2-乙基己基)酯，等等。

另外，作为终止剂，更优选的是基本上不含水的磷酸，焦磷酸，偏磷

酸和聚磷酸。当使用无水终止剂时，终止剂与催化剂的反应产物易于分离出，这使得终止剂与催化剂的反应产物几乎不留在聚异氰酸酯组合物中。此外，当使用无水终止剂时，水与异氰酸酯的反应产物不会掺入聚异氰酸酯中，这使得聚异氰酸酯不会增加粘度，并且不会降低有机溶剂的稀释力。在本发明中的措词“基本上不含水”意指只要具有上述作用，可以包含水。作为大致的标准，以终止剂计，水含量低于5.0%重量，优选低于2.0%重量，更优选低于0.50%重量。

在完成反应之后，需要将聚异氰酸酯组合物从未反应的二异氰酸酯和溶剂中分离出。未反应的二异氰酸酯和溶剂的分离方法例如包括薄膜蒸馏法和溶剂萃取法。

对于本发明中的反应，可在一个反应器中进行形成氨基甲酸酯的反应和形成脲基甲酸酯的反应。或者，形成氨基甲酸酯的反应和形成脲基甲酸酯的反应也可在彼此连接的两个反应器中单独地进行。此外，或者所述两种反应还可在串联排列的一些反应器中连续地进行。

本发明的高固含量涂料组合物包含(a)作为基料的多元醇组合物，和(b)包含上述聚异氰酸酯组合物的固化剂组合物。

在下文中，将详细地描述作为基料的多元醇组合物。

作为在本发明的高固含量涂料组合物中使用的作为基料的多元醇组合物，例如包括选自如下物质：脂族烃多元醇，氟化多元醇，含硅多元醇，聚醚多元醇，聚酯多元醇，聚碳酸酯多元醇，环氧树脂，丙烯酸类多元醇，醇酸树脂多元醇，等等，或其混合物。

其中，作为基料的特别优选的多元醇组合物是包含数均分子量为500-10000的丙烯酸类多元醇或聚酯多元醇的多元醇组合物。

例如，可通过使一个分子中具有一个或多个活性氢的可聚合单体和可与其共聚的另一单体的共聚合来获得丙烯酸类多元醇。例如，通过使用作为必要组分的、选自如下的单一化合物或混合物，以常规的方法进行(共)聚合，可获得丙烯酸类多元醇，所述组分选自：具有活性氢的丙烯酸酯，如丙烯酸2-羟乙基酯，丙烯酸2-羟丙基酯，和丙烯酸酯2-羟丁基酯；具有活性氢的甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸2-羟乙基

酯, 甲基丙烯酸2-羟丙基酯, 甲基丙烯酸2-羟丁基酯, 甲基丙烯酸3-羟丙基酯, 和甲基丙烯酸4-羟丁基酯; 具有多个活性氢的(甲基)丙烯酸酯, 如包括甘油和三羟甲基丙烷的三醇的丙烯酸单酯或甲基丙烯酸单酯; 聚醚多元醇如聚乙二醇, 聚丙二醇和聚丁二醇与具有活性氢的上述(甲基)丙烯酸酯的单醚; (甲基)丙烯酸缩水甘油基酯与一元酸如乙酸, 丙酸和对叔丁基苯甲酸的加合物; 和使内酯如 ϵ -己内酰胺和 γ -戊内酯与具有活性氢的上述(甲基)丙烯酸酯的活性氢进行开环聚合所获得的加合物; 并且, 如果需要的话, 通过使用选自如下的单一化合物或混合物以常规的方法进行(共)聚合而获得丙烯酸类多元醇, 所述化合物选自: 丙烯酸酯, 如丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸异丙基酯, 丙烯酸正丁酯, 和丙烯酸2-乙基己酯; 甲基丙烯酸酯, 如甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸异丙基酯, 甲基丙烯酸正丁基酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸正己酯, 甲基丙烯酸环己酯, 甲基丙烯酸月桂酯, 和甲基丙烯酸缩水甘油酯; 不饱和羧酸, 如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸和衣康酸; 不饱和酰胺, 如丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺, 和二丙酮丙烯酰胺; 具有可水解甲硅烷基的乙烯基单体, 如乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基甲基二甲氧基硅烷, 和 γ -(甲基)丙烯酰丙基三甲氧基硅烷; 以及其它可聚合的单体, 如苯乙烯, 乙烯基甲苯, 醋酸乙烯酯, 丙烯腈, 和富马酸二丁酯。例如, 丙烯酸多元醇可在游离基聚合引发剂如已知的过氧化物和偶氮化合物的存在下, 通过使上述单体组分进行溶液聚合而获得。

例如, 可通过使二元酸的单一化合物或混合物与多元醇的单一化合物或混合物进行已知的缩合反应而获得聚酯多元醇, 其中所述二元酸例如有琥珀酸, 己二酸, 二聚酸, 马来酸酐, 邻苯二甲酸酐, 间苯二甲酸, 对苯二甲酸, 和1,4-环己二甲酸; 所述多元醇例如有乙二醇, 丙二醇, 二甘醇, 1,4-丁二醇, 新戊二醇, 1,6-己二醇, 三甲基戊二醇, 环己二醇, 三羟甲基丙烷, 甘油, 季戊四醇, 2-羟甲基丙二醇, 和乙氧基化的三羟甲基丙烷。例如, 可通过在约160-220℃的温度对上述各组分一起进行加热而获得聚酯多元醇。此外, 聚己酸内酯可用作聚酯多元醇, 前者通

过利用多元醇使内酯如 ϵ -己内酯进行开环聚合而获得。

在用于本发明的、作为基料的多元醇组合中，上述丙烯酸多元醇或者聚酯多元醇可以单独使用或结合使用。此外，丙烯酸多元醇或者聚酯多元醇还可以与其它树脂结合使用。其它树脂例如包括：聚醚多元醇，含氟多元醇，脂族烃多元醇，含硅多元醇，聚碳酸酯多元醇，环氧树脂，和醇酸树脂多元醇。

此外，在用于本发明的、作为基料的多元醇组合中，可使用氨基甲酸酯改性的丙烯酸多元醇或者氨基甲酸酯改性的聚酯多元醇，其是通过用脂族二异氰酸酯，脂环族二异氰酸酯，或者由其获得的聚异氰酸酯对上述丙烯酸多元醇或者聚酯多元醇进行改性而获得的。用于本发明、作为基料的多元醇组合，其数均分子量优选为500-10,000，更优选为500-8,000，进一步更优选500-5,000。当数均分子量为500或更高时，有可能设计出具有足够交联密度的高固含量油漆。当数均分子量为10,000或更低时，有可能保持低粘度。

关于这一点，可通过凝胶渗透色谱法(在下文称为GPC)来测量数均分子量。GPC的测量方法按照用于聚异氰酸酯组合物的上述测量方法。

用于本发明、作为基料的多元醇组合，其羟基值优选为5-300mgKOH/g，更优选10-200mgKOH/g，进一步更优选20-150mgKOH/g。当羟基值为5mgKOH/g或更大时，有可能获得强韧的涂层。当羟基值为300mgKOH/g或更小时，有可能获得平滑的涂层。

关于用于本发明的、作为基料的聚异氰酸酯组合和多元醇组合，异氰酸酯基与羟基相应的当量比(NCO/OH 比率)为0.2-5.0，优选0.4-3.0，更优选0.5-2.0。当所述比率为0.2或更大时，有可能获得强韧的涂层。当所述比率为5.0或更小时，有可能获得平滑的涂层。

在下文中，将描述使用固化组合物的涂料组合，所述固化组合物包含聚异氰酸酯组合和作为基料的多元醇组合。

当进行涂布时，本发明涂料组合中非挥发性物质的含量优选为65%重量或更大，更优选为70%重量或更大。当在涂料中非挥发性成分的含量不低于65%时，可减少释放入大气中有机溶剂的量。非挥发性成分例如

可通过于110℃对涂料组合物干燥1小时，并对比加热前后的重量而测量。

用于本发明的作为基料的多元醇组合物，聚异氰酸酯组合物，和固化组合物中的任一种均可与有机溶剂结合使用。在这种情况下，优选的是，所述有机溶剂不具有与羟基或异氰酸酯基反应的官能团。此外，优选的是，有机溶剂与用于本发明的聚异氰酸酯组合物，固化组合物和作为基料的多元醇组合物是相容的。作为所述的有机溶剂，可使用常作为溶剂用于油漆的酯化合物，醚化合物，酮化合物，芳族化合物，乙二醇二烷基醚化合物，聚乙二醇二羧酸酯化合物，烃溶剂，芳香族溶剂等等。

根据目的和用途，可将在本技术领域中使用各种添加剂，如催化剂，颜料，流平剂，抗氧化剂，紫外线吸收剂，光稳定剂，增塑剂，和表面活性剂掺入聚异氰酸酯组合物，固化剂组合物，作为基料的多元醇组合物，和高固含量的涂料组合物中，其用量以不影响本发明的效果为准。

用于加速固化的催化剂的例子包括：二月桂酸二丁锡，2-乙基己酸锡，2-乙基己酸锌，金属盐如钴盐，如叔胺三乙胺，吡啶，甲基吡啶，苄基二甲胺，N,N-二甲基环己胺，N-甲基吡啶，五甲基二亚乙基三胺，N,N'-桥环亚乙基哌嗪和N,N'-二甲基哌嗪等等。

另外，本发明的聚异氰酸酯组合物可用作烘烤型单组分聚氨酯漆的固化剂。在这种情况下，异氰酸酯基通过已知的方法完全或部分地封端。合适的封端剂包括一元酚，如苯酚，甲酚，三甲基苯酚，和叔丁基苯酚；叔醇，如叔丁醇，叔戊醇，和二甲基苯甲醇；活性亚甲基化合物，如乙酰乙酸乙酯，乙酰丙酮，和丙二酸酯；仲芳香胺，如N-甲苯胺，N-甲基甲苯胺，N-苯基甲苯胺，和N-苯基二甲苯胺；酰亚胺，如琥珀酰亚胺；内酰胺，如 ϵ -己内酰胺，和 δ -戊内酰胺；脞，如丁酮脞，甲基异丁基酮脞，和环己酮脞；和硫醇，如甲硫醇，乙硫醇，丁硫醇，2-巯基苯并噻唑， α -萘基硫醇，和月桂基硫醇。在这种情况下，作为基料的多元醇组合物，可使用对涂料组合物的上述描述中详细描述的那

些。此外,还可使用各种溶剂,添加剂,催化剂,等等。

包含脲基甲酸酯基的本发明聚异氰酸酯组合物具有低粘度,并且易于加工处理。此外,由于本发明的涂料组合物使用低粘度和高官能度的聚异氰酸酯组合物,因此当进行涂布时,能够增加涂料组合物中的固含量,并且能够减少有机溶剂的用量。所得到的涂层不仅具有良好的外观和优异的耐候性,而且还具有优异的耐磨性。当作为基料的包含具有低分子量的丙烯酸多元醇或者聚酯多元醇的多元醇用作作为基料的多元醇组合物时,涂料组合物固含量的增加作用和获得良好外观的作用将变得更为明显。

因此,本发明的涂料组合物作为高固含量油漆具有优异的性能,它可用于各种用途,包括机动车,建筑构造,家用电器,以及信息装置,如个人电脑和移动电话。本发明的涂料组合物适于对要求优异外观、耐候性、和耐磨性的机动车的外部进行涂布。其中,本发明的涂料组合物适于对门镜的躯壳,或者塑料零件,轮子零件等等进行涂布;适用作新汽车表面修饰层的油漆;或者适用作机动车的修补油漆。另外,本发明的涂料组合物适于用作要求耐候性和表面光洁度在很高水平的透明面漆。

在下文中,将描述本发明的聚异氰酸酯组合物和本发明高固含量涂料组合物的合成方法的例子。

通过利用GPC来测量数均分子量、重均分子量等(所用装置: HLC-8120,由TOSOH CORPORATION 制造),所用柱: TSK GEL SuperH1000, TSK GEL SuperH 2000,和TSK GEL SuperH 3000(均由TOSOH CORPORATION 制造),试样浓度: 5wt/vol%,载体: THF,检测方法:视差折光率测定仪,流出物速率: 0.6毫升/分,柱温: 30℃。利用作为标准的分子量为 50,000-2,050 的聚苯乙烯 {PSS-06 (Mw=50,000), BK13007 (Mp=20,000, Mw/Mn=1.03), PSS-08 (Mw=9,000), PSS-09 (Mw=4,000), 和5040-35125 (Mp=2,050, Mw/Mn=1.05), 由GL Sciences Inc. 制造} 和异氰脲酸酯产物的三聚体至七聚体(异氰脲酸酯三聚体的分子量=504, 异氰脲酸酯五聚体的分子量=840, 异氰脲酸酯七聚体的分子量

=1176) 以及HDI型聚异氰酸酯组合物的HDI(分子量=168) (DURANATE TPA-100, 由Asahi Kasei Kabushiki Kaisha制造), 制备GPC的分析曲线。

通过利用¹H-NMR(FT NMR DPX-400, 由Bruker制造), 根据约为8.5ppm的脲基甲酸酯基团的氮原子上的氢原子的信号面积与约为3.8ppm的邻接异氰脲酸酯基团的异氰脲酸酯环的氮原子的亚甲基的氢原子的信号面积之比, 获得了脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的比率。

通过用过量的 2N 胺中和异氰酸酯基, 然后用 1N 的盐酸进行反滴定而获得 NCO%。

通过利用E型粘度计(由TOKIMEC INC. 制造), 在25℃测量粘度。使用标准转子(1°34' ×R24)。转速如下。

100r. p. m. (在小于128mPa·s的情况下)

50r. p. m. (在128mPa·s至256mPa·s的情况下)

20r. p. m. (在 256mPa·s 至 640mPa·s 的情况下)

10r. p. m. (在640mPa·s至1280mPa·s的情况下)

5r. p. m. (在 1280mPa·s 至 2560mPa·s 的情况下)

通过将约0.1克的涂膜浸入20℃丙酮中24小时, 取出涂膜, 然后在80℃干燥1小时, 再测量涂膜的重量, 而获得凝胶部分。

通过利用摩擦测试仪, 以如下方式进行耐磨性试验。

事先测量涂膜表面20°光泽。通过以3: 2的比例混合清洗剂(商品名, 由K. K. Maruzen Cleanser制造的Maruzen Cleanser)和水混合而制备抛光剂。将约1克抛光剂施加至摩擦测试仪(由Taihei Rika Kogyo-sha 制造)的海绵上, 对试验板上的涂膜进行往复摩擦20次。

然后, 用流水清洗涂膜的表面并风干, 然后测量涂膜表面20°光泽。通过下式计算20°光泽保留百分比, 并将该百分比处理成耐磨性值。

20°光泽保留百分比=(试验后20°光泽/试验前20°光泽) ×100

单脲基甲酸酯产物的合成1

向装备有搅拌器, 温度计, 和冷却管的四颈烧瓶中装入300克HDI

和20.4克异丁醇，并在搅拌下，于90℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后，将温度升至130℃，并向其中添加作为形成脲基甲酸酯的催化剂的0.26克20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液(商品名“Nikka Octhics Zirconium 12%”，由Nihon Kagaku Sangyou Co, Ltd. 制造，用矿油精稀释的)。1小时之后，当反应液体的折射率增加0.008时，向其中添加0.097克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多2.0倍)焦磷酸的50%固含量的异丁醇溶液(由Katayama Chemical Industries Chemical Industries Co., Ltd. 制造的试剂)，以终止反应。

根据反应液体的 NMR 测量，脲基甲酸酯基团与异氰酸酯基团的最终摩尔比为 97: 3。

通过利用降膜蒸发装置，首先在160℃和0.2托，再在150℃和0.1托除去未反应的HDI。

得到的单脲基甲酸酯产物为透明液体。其得率为102克，粘度为120mPa·s，并且NCO%为19.0%。该产物称为聚异氰酸酯P-1。

单脲基甲酸酯产物的合成2

将581克HDI和69克2-乙基己醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于130℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行30分钟。然后，于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.29克、20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液。1小时之后，当反应液体的折射率增加0.008时，向其中添加0.12克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多2.2倍)焦磷酸的50%固含量的异丁醇溶液，以终止反应。

根据反应液体的NMR测量，脲基甲酸酯基团与异氰酸酯基团的最终摩尔比为97: 3。

然后，通过与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的方法除去HDI。

得到的单脲基甲酸酯产物为透明液体。其得率为234克，粘度为120 mPa·s，并且NCO%为17.7%。该产物称为聚异氰酸酯P-2。

多脲基甲酸酯产物的合成1

将600克HDI和35.7克三甘醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于130℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行30分钟。然后，于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.21克、20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液。1小时之后，当反应液体的折射率增加0.008时，向其中添加0.77克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多8.0倍)焦磷酸的50%固含量的异丁醇溶液，以终止反应。

根据反应液体的 NMR 测量，脲基甲酸酯基团与异氰酸酯基团的最终摩尔比为 97: 3。

然后，通过与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的方法除去HDI。

得到的多脲基甲酸酯产物为透明液体。其得率为184克，粘度为1100 mPa·s，并且NCO%为18.6%。该产物称为聚异氰酸酯P-3。

多脲基甲酸酯产物的合成2

将600克HDI和14.8克乙二醇装入与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的装置中，并在90℃，在搅拌下使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后，于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.68克、20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液。1小时之后，当反应液体的折射率增加0.007时，向其中添加0.26克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多2.2倍)焦磷酸的50%的异丁醇溶液，以终止反应。

根据反应液体的 NMR 测量，脲基甲酸酯基团与异氰酸酯基团的最终摩尔比为 97: 3。

然后，通过与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的方法除去HDI。

得到的多脲基甲酸酯产物为透明液体。得率为 166 克，粘度为1800 mPa·s，并且NCO%为18.6%。该产物称为聚异氰酸酯P-4。

多脲基甲酸酯产物的合成3

将600克HDI和79克Excenol #1030(由Asahi Glass K. K.制造的三官能聚丙二醇)添加至与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的装置中。在搅拌下，于120℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后，于120℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.60克、20%固含量的2-

乙基己酸氧锆的矿油精溶液。1小时之后，当反应液体的折射率增加0.008时，向其中添加1.61克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多6.9倍)聚磷酸116%液体的39%固含量的乙醇溶液(由TAIHEI CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd. 制造)，以终止反应。

根据反应液体的NMR测量，脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为97: 3。

然后，通过与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的方法除去HDI。

得到的多脲基甲酸酯产物为透明液体。其得率为163克，粘度为2000mPa·s (25℃)，并且NCO%为13.2%。该产物称为聚异氰酸酯P-5。

实施例1(聚异氰酸酯组合物的合成例)

以30/70的重量比将聚异氰酸酯P-1和聚异氰酸酯P-2混合，从而得到实施例1的聚异氰酸酯a-1。聚异氰酸酯a-1的NCO%=18.7%且粘度=571mPa·s。如分子量等的数据示于表1中。

实施例2-6(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将聚异氰酸酯P-1至P-5混合，从而相应地获得聚异氰酸酯a-2至a-6。所得每一种聚异氰酸酯中的混合比(重量比)示于表2中。聚异氰酸酯a-2至a-6的物理性能示于表1中。

实施例7(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将1244克HDI、16.5克异丁醇和38.9克三甘醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于90℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。使温度升至130℃，然后向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.43克、20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液。30分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0055时，向其中添加0.17克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多2.2倍)焦磷酸的50%固含量的异丁醇溶液，以终止反应。

根据反应液体的NMR测量，脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为97: 3。

然后，在类似于单脲基甲酸酯产物的合成1的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯a-7。

聚异氰酸酯a-7为透明液体。其得率为307克，粘度为460 mPa·s，并且NCO%为19.5%。如分子量等的数据示于表1中。

实施例 8(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将613.6克HDI、10.9克异丁醇和22.5克三甘醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于90℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后，于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.21克、20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液。80分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0055时，向其中添加0.10克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多2.4倍)焦磷酸的50%固含量的异丁醇溶液，以终止反应。

根据反应液体的NMR测量，脲基甲酸酯基团与异氰酸酯基团的最终摩尔比为97: 3。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯a-8。

聚异氰酸酯 a-8 为透明液体。其得率为 203 克, 粘度为 650 mPa·s, 并且 NCO% 为 18.8%。如分子量等的数据示于表 1 中。

实施例 9(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将822克HDI、11.5克异丁醇和10.6克乙二醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于90℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后，于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.65克、20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液。80分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0055时，向其中添加0.10克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多2倍)焦磷酸的55%固含量的异丙醇溶液，以终止反应。

根据反应液体的 NMR 测量，脲基甲酸酯基团与异氰酸酯基团的最终摩尔比为 97: 3。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯 a-9。

聚异氰酸酯a-9为透明液体。其得率为182克，粘度为430mPa·s，并且NCO%为20.9%。如分子量等的数据示于表1中。

实施例 10(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将1211克HDI、15.8克异丁醇和22.9克1,4-丁二醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于90℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.43克2-乙基己酸氧锆。40分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0055时，向其中添加0.80克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多8倍)焦磷酸的39%固含量的乙醇溶液，以终止反应。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯 a-10。

聚异氰酸酯a-10为透明液体。其得率为280克，粘度为550mPa·s，并且NCO%为20.3%。根据NMR的测量，脲基甲酸酯/异氰酸酯的摩尔比为97/3。如分子量等的数据示于表1中。

实施例11(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将1409克HDI、9.2克异丁醇和32.2克1,4-丁二醇装入与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的装置中，并在90℃，在搅拌下使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.50克2-乙基己酸氧锆。30分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0055时，向其中添加0.92克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多8倍)焦磷酸的39%固含量的乙醇溶液，以终止反应。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯 a-11。

聚异氰酸酯a-11为透明液体。其得率为334克，粘度为710 mPa·s，并且NCO%为20.6%。根据NMR的测量，脲基甲酸酯/异氰酸酯的摩尔比为97/3。如分子量等的数据示于表1中。

实施例 12(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将500.0克HDI、15.0克正丁醇和19.5克新戊二醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于80℃，使形成氨基甲酸

酯的反应进行1小时。然后，于90℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.50克、20%固含量的2-乙基己酸铅的正丁醇溶液。80分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0090时，向其中添加0.30克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多2.4倍)焦磷酸的50%固含量的异丁醇溶液，以终止反应。

根据反应液体的NMR测量，脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为97: 3。此外，根据GPC的测量，保留了约0.7%源自正丁醇的单氨基甲酸酯产物。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯a-12。

聚异氰酸酯a-12为透明液体。其得率为204克，粘度为680 mPa·s，并且NCO%为19.1%。如分子量等的数据示于表1中。

实施例 13(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将600.0克HDI、8.6克异丁醇和10.9克1,4-丁二醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于90℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后，于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.12克、20%固含量的2-乙基己基氧锆的矿油精溶液。120分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0055时，向其中添加0.17克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多1.05倍)105%磷酸的50%的正丁醇溶液(由TAIHEI CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd. 制造)，以终止反应。

根据反应液体的NMR测量，脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为97: 3。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯a-13。

聚异氰酸酯a-13为透明液体。其得率为142克，粘度为440 mPa·s，并且NCO%为20.3%。如分子量等的数据示于表1中。

实施例 14(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将600.0克HDI、3.7克异丁醇和13.8克1,4-丁二醇装入与单脲基甲

酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于90℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后，于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.12克、20%固含量的2-乙基己基氧锆的矿油精溶液。120分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0055时，向其中添加0.17克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多1.05倍)105%磷酸的50%的正丁醇溶液(由TAIHEI CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd. 制造)，以终止反应。

根据反应液体的 NMR 测量，脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为 97: 3。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯a-14。

聚异氰酸酯a-14为透明液体。其得率为142克，粘度为780 mPa·s，并且NCO%为20.3%。如分子量等的数据示于表1中。

实施例 15(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将1211克HDI、15.8克异丁醇和22.9克1,4-丁二醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于90℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.43克2-乙基己酸氧锆。40分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0055时，向其中添加0.80克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多8倍)焦磷酸的39%固含量的乙醇溶液，以终止反应。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯a-15。

聚异氰酸酯a-15为透明液体。其得率为280克，粘度为550 mPa·s，并且NCO%为20.3%。根据NMR的测量，脲基甲酸酯/异氰脲酸酯的摩尔比为97/3。如分子量等的数据示于表1中。

实施例 16(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将1409克HDI、9.2克异丁醇和32.2克1,4-丁二醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于90℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.50克2-乙基己酸氧锆。30分钟之后，当反应液体的折射率增加

0.0055时,向其中添加0.92克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多8倍)焦磷酸的39%固含量的乙醇溶液,以终止反应。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下,除去未反应的HDI,以获得聚异氰酸酯a-16。

聚异氰酸酯 a-16为透明液体。其得率为334克,粘度为710 mPa·s,并且NCO%为20.6%。根据NMR的测量,脲基甲酸酯/异氰酸酯的摩尔比为97/3。如分子量等的数据示于表1中。

实施例 17(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将862.0克HDI和38.0克异丁醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下,于90℃,使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后,于130℃,向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.30克、20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液。30分钟之后,当反应液体的折射率增加0.0055时,向其中添加0.56克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多8倍)焦磷酸的39%固含量的乙醇溶液,以终止反应。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下,除去未反应的HDI。所得到的单脲基甲酸酯产物称为P-6。

然后,将872.3克HDI和27.7克1,9-壬二醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下,于130℃,使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后,于130℃,向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.31克、20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液。30分钟之后,当反应液体的折射率增加0.0035时,向其中添加0.57克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多8倍)焦磷酸的39%固含量的乙醇溶液,以终止反应。

在与合成例2相同的条件下,除去未反应的HDI。所得到的聚异氰酸酯组合物称为P-7。

以30/70的重量比将P-6和P-7混合,以获得聚异氰酸酯a-17。聚异氰酸酯 a-17的粘度为450 mPa·s且NCO%为19.5%。根据NMR的测量,脲基甲酸酯/异氰酸酯的摩尔比为97/3。

实施例 18(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将881.8克HDI和18.2克新戊二醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下，于130℃，使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后，于130℃，向其中添加作为形成脲基甲酸酯催化剂的0.31克、20%固含量的2-乙基己酸氧锆的矿油精溶液。25分钟之后，当反应液体的折射率增加0.0035时，向其中添加0.57克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多8倍)焦磷酸的39%的乙醇溶液，以终止反应。

在与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的条件下，除去未反应的HDI，以获得聚异氰酸酯 P-8。

以30/70的重量比将实施例17中获得的P-6和P-8混合，从而获得粘度为580 mPa·s且NCO%为20.4%的聚异氰酸酯组合物。根据NMR的测量，脲基甲酸酯/异氰脲酸酯的摩尔比为97/3。

对比例 1(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将90份聚异氰酸酯P-1和10份P-3混合，以获得聚异氰酸酯b-1。聚异氰酸酯b-1的物理性能列于表3。

对比例 2(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将600克HDI和60克异丁醇装入与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的装置中，并在90℃，在搅拌下使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。然后，向其中添加作为异氰脲酸酯催化剂的0.21克10%固含量的癸酸四甲铵的丁醇溶液。2小时之后，当反应液体的折射率增加至0.015时，向其中添加0.04克(比催化剂的摩尔数多4.0倍)85%磷酸的水溶液，以终止反应。

根据反应液体的NMR测量，脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为59:41。

用与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的方法，除去HDI，以获得聚异氰酸酯 b-2。

其得率为304克，NCO%为17.5%，并且粘度为380 mPa·s。如分子量等的数据示于表3中。

对比例 3(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将 622 克 HDI, 8.3 克异丁醇和 19.4 克三甘醇装入与单脲基甲酸酯产物的合成 1 相同的装置中, 并在 90℃, 在搅拌下使形成氨基甲酸酯的反应进行 1 小时。于 90℃, 向其中添加 0.19 克作为形成异氰脲酸酯催化剂的癸酸四甲铵。两小时后, 当反应液体的折射率增加 0.01 时, 向其中添加 0.05 克(比形成脲基甲酸酯的催化剂的摩尔数多 6 倍)85%磷酸的水溶液, 以终止反应。

根据反应液体的 NMR 测量, 脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为 60:40。

然后, 以与单脲基甲酸酯产物的合成 1 相同的方法, 除去 HDI, 以获得聚异氰酸酯 b-3。

所得到的聚异氰酸酯 b-3 得率为 221 克, 且 NCO%为 19.7%, 粘度为 850 mPa·s。如分子量等的数据示于表 3 中。

对比例 4(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将 1000 克 HDI, 40 克 2-乙基己醇和 10 克 2,4-二乙基-1,5-戊二醇装入与单脲基甲酸酯产物的合成 1 相同的装置中。在搅拌下, 于 90℃, 使形成氨基甲酸酯的反应进行 1 小时。于 90℃, 向其中添加作为形成异氰脲酸酯催化剂的 0.40 克 10%固含量的癸酸四甲铵的正丁醇溶液。2 小时之后, 当反应液体的折射率增加 0.01 时, 向其中添加 0.08 克(比催化剂的摩尔数多 4 倍)85%磷酸的水溶液, 以终止反应。

根据反应液体的 NMR 的测量, 脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为 60:40。

然后, 用与单脲基甲酸酯产物的合成 1 相同的方法, 除去 HDI, 以获得聚异氰酸酯 b-4。

聚异氰酸酯 b-4 为透明液体。其得率为 326 克, 粘度为 500 mPa·s, 并且 NCO%为 19.8%。如分子量等的数据示于表 3 中。

对比例 5(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将 1000 克 HDI 和 30 克 2-乙基己醇装入与单脲基甲酸酯产物合成 1 相同的装置中。在搅拌下, 于 80℃, 使形成氨基甲酸酯的反应进行 1 小时。于 80℃, 向其中添加作为异氰脲酸酯催化剂的 0.50 克 10%固含量

的癸酸四甲铵的正丁醇溶液。2小时之后,当反应液体的折射率增加0.011时,向其中添加0.10克(比催化剂的摩尔数多4倍)85%磷酸的水溶液,以终止反应。

根据反应液体的NMR测量,脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为40:60。

然后,以与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的方法,除去HDI,以获得聚异氰酸酯b-5。

聚异氰酸酯b-5为透明液体。其得率为288克,粘度为450 mPa·s,并且NCO%为20.6%。如分子量等的数据示于表3中。

对比例6-7(聚异氰酸酯组合物的合成例)

分别将聚异氰酸酯P-1和P-3用作对比例6和7的聚异氰酸酯b-6和b-7。如分子量等的数据示于表3中。

对比例8(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将65克聚异氰酸酯a-12与35克异氰脲酸酯型聚异氰酸酯,DURANATE TPA-100(由Asahi Kasei Kabushiki Kaisha制造,NCO%=23.2%,粘度=1300 mPa·s,fn=3.27)混合,以获得聚异氰酸酯b-8。

所得到的聚异氰酸酯b-8为透明液体,并且粘度为850 mPa·s,NCO%为20.5%。如分子量等的数据示于表3中。

对比例9(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将1000克HDI和30克2-乙基己醇装入与单脲基甲酸酯产物合成1相同的装置中。在搅拌下,于80℃,使形成氨基甲酸酯的反应进行1小时。于80℃,向其中添加0.05克作为形成异氰脲酸酯催化剂的癸酸四甲铵。2小时之后,当反应液体的折射率增加0.011时,向其中添加0.10克(比催化剂的摩尔数多4倍)85%磷酸的水溶液,以终止反应。

根据反应液体的NMR测量,脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为40:60。

然后,用与单脲基甲酸酯产物的合成1相同的方法,除去HDI,以获得聚异氰酸酯b-9。

聚异氰酸酯 b-9 为透明液体。其得率为 288 克,粘度为 450 mPa·s,并且 NCO%为 20.6%。如分子量等的数据示于表 3 中。

对比例 10(聚异氰酸酯组合物的合成例)

将 600 克 HDI 装入与单脲基甲酸酯产物的合成 1 相同的装置中。在搅拌下,于 60℃,使形成氨基甲酸酯的反应进行 1 小时。于 60℃,向其中添加 0.07 克作为形成异氰脲酸酯催化剂的癸酸四甲铵。2 小时之后,当反应液体的折射率增加 0.010 时,向其中添加 0.20 克(比催化剂的摩尔数多 6 倍)85%磷酸的水溶液,以终止反应。

根据反应液体的 NMR 测量,脲基甲酸酯基团与异氰脲酸酯基团的最终摩尔比为 0:100。

然后,用与单脲基甲酸酯产物的合成 1 相同的方法,除去 HDI,以获得聚异氰酸酯 b-10。

聚异氰酸酯 b-10 为透明液体。其得率为 115 克,粘度为 1300 mPa·s,并且 NCO%为 23.2%。如分子量等的数据示于表 3 中。

合成例 1(基料,多元醇组合物的合成例)

将 120.0 克 Solvesso #150(由 ExxonMobil Chemical Japan Private Ltd. 制造的溶剂)和 60.0 克二甲苯装入装备有搅拌器、温度计、和冷却管的四颈烧瓶中,用氮气对烧瓶的内部进行吹洗并将温度升至 120℃。然后,在 2 小时内滴加如下所述的(甲基)丙烯酸单体和 8.0 克过氧化苯甲酰,从而在搅拌下进行反应。在滴加完成之后,再在 120℃反应 4 小时,从而获得作为基料的多元醇组合物。

用作原料化合物的(甲基)丙烯酸单体是:

甲基丙烯酸甲酯	128.8 g
丙烯酸正丁酯	84.8 g
甲基丙烯酸环己酯	80.0 g
甲基丙烯酸 2-羟乙酯	74.4 g
苯乙烯	32.0 g

作为基料的所得多元醇组合物,其非挥发性成分含量为 70%,羟基

值为 80.0mgKOH/g(以树脂含量为基准), Tg 为 40.1℃, 且数均分子量为 1700.

实施例 19-32 和对比例 11-18(涂膜的评估实施例 1)

将实施例 1-14 中获得的聚异氰酸酯 a-1 至 a-14 和对比例中获得的聚异氰酸酯 b-1 至 b-8 的每一种与丙烯酸多元醇(ACRYDIC A-801, 由 DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC. 制造, 羟基值=100mgKOH/g(固体), 固含量=50%重量)混合, 以致使异氰酸酯基/羟基的摩尔比为 1/1. 将醋酸丁酯/甲苯(1/1)的溶剂添加至所述混合物中, 以便将固含量调节至 56.9%, 并测量所得油漆的粘度. 结果列于表 4 和 5 中. 在表 4 和 5 中, 符号○表示 450 mPa·s 或更低的粘度, 符号△表示 451-500 mPa·s 的粘度, 而符号×表示 501 mPa·s 或更高的粘度.

通过涂布机涂布油漆, 以给出 50 微米的膜厚. 然后, 在 20℃干燥 1 天之后, 测量凝胶部分. 结果列于表 4 和 5 中. 在表 4 和 5 中, 符号○表示 30%或更多的凝胶部分, 符号△表示 20-30%的凝胶部分, 而符号×表示低于 20%的凝胶部分.

实施例 33-38 和对比例 19-20(涂膜评估实施例 2)

通过利用在合成例 1 中获得的作为基料的多元醇组合物, 和作为固化剂组合物在实施例 13-18 中获得的聚异氰酸酯 a-13 至 a-18 和对比例 9-10 中获得的聚异氰酸酯 b-9 至 b-10 的每一种, 制备异氰酸酯基/羟基的摩尔比为 1/1 的混合物. 通过利用作为溶剂的 Solvesso 100(芳香基溶剂, 由 ExxonMobil Chemical Japan Private Ltd. 制造的溶剂, 芳烃含量:99.0%), 将固含量调节至 70%, 并作为高固含量程度的指标测量所得油漆的粘度. 结果列于表 6 中. 在表 6 中, 符合○表示 400 mPa·s 或更低的粘度, 符号○表示 400-500 mPa·s 或更低的粘度, 符号△表示 500-600 mPa·s 的粘度, 而符号×表示 600 mPa·s 以上的粘度.

作为固化性能的指标, 测量初始固化时的凝胶部分. 通过利用气动喷雾器, 将油漆涂布至基材上以给出约 50 微米的膜厚. 然后, 在 20℃干燥 1 天之后, 测量凝胶部分. 结果列于表 6 中. 在表 6 中,

符号○表示 40%或更多的凝胶部分, 符号○表示 30-40%的凝胶部分, 符号△表示 20-30%的凝胶部分, 而符号×表示低于 20%的凝胶部分。

通过利用气动喷雾器, 将油漆涂布至铝板(颜料白)上, 从而给出约50微米的膜厚度, 然后, 在20℃干燥7天之后, 进行耐磨性测试。结果列于表6中。其中, 符号○表示70%或更高的光泽度保留百分比, 符号△表示70-60%的光泽度保留百分比, 而符号×表示60%或更低的光泽度保留百分比。

实施例 39-45 和对比例 21-23(涂膜评估实施例 3)

通过利用作为固化剂组合物的、实施例12-18中获得的聚异氰酸酯a-12至a-18和对比例8-10中获得的聚异氰酸酯b-8至b-10的每一种和用于机动车的丙烯酸多元醇{(商品名: Setalux 1767VV-65, 由Akzo Nobel K.K. 制造, 数均分子量=2500, 羟基值=150mgKOH/g(以树脂含量为基准))}制备一混合物, 以便使异氰酸酯基/羟基的摩尔比为1/1。通过添加作为溶剂的Solvesso 100, 将固含量调节至67.5%, 并作为高固含量程度的指标测量所得油漆的粘度。结果列于表7中。在表7中, 符合○表示750 mPa·s或更低的粘度, 符号○表示750-900 mPa·s的粘度, 符号△表示900-1050 mPa·s的粘度, 而符号×表示1050 mPa·s以上的粘度。

作为固化性能的指标, 测量初始固化时的凝胶部分。通过利用气动喷雾器, 将油漆涂布至基材上, 从而给出约50微米的膜厚度。然后, 在20℃干燥1天之后, 测量凝胶部分。结果列于表7中。在表7中, 符号○表示大于85%的凝胶部分, 符号○表示80-85%的凝胶部分, 符号×表示低于80%的凝胶部分。

通过利用气动喷雾器, 将油漆涂布至铝板(颜料白)上, 以给出约50微米的膜厚。然后在20℃干燥7天之后, 进行耐磨性试验。结果列于表7中。其中, 符号○表示90%或更高的光泽度保留百分比, 符号△表示70-90%的光泽度保留百分比, 而符号×表示70%或以下的光泽度保留百分比。

实施例46

将 100 克聚异氰酸酯 a-13 和 34.1 克二甲苯装入与单脲基甲酸酯产物的合成 1 相同的装置中，并添加 38.3 克甲基乙基酮肟，以便在 40℃ 反应 4 小时。最终的封端异氰酸酯的固含量为 79.8%，粘度为 1000 mPa·s。

对比例 24

将 100 克聚异氰酸酯 b-10 和 35.4 克二甲苯装入与单脲基甲酸酯产物的合成 1 相同的装置中，并添加 43.5 克甲基乙基酮肟，以便在 40℃ 反应 4 小时。获得的封端异氰酸酯的固含量为 79.6%，粘度为 1500 mPa·s。

工业实用性

包含脲基甲酸酯基团的本发明的聚异氰酸酯组合物具有低粘度和许多官能团。亦即，当与常规的聚异氰酸酯组合物相比时，具有相同数目官能团的本发明的聚异氰酸酯组合物能显示出更低的粘度。此外，由于本发明的涂料组合物包含具有低粘度和高数目官能团的聚异氰酸酯组合物，因此当进行涂布时，能够增加涂料组合物中的固含量；并且能够减少有机溶剂的用量。所得到的涂膜不仅具有良好的外观和优异的耐候性，而且还具有优异的耐磨性。当使用包含低分子量的丙烯酸多元醇或者聚酯多元醇作为基料的多元醇时，涂料组合物固含量的增加作用和获得良好外观的作用将变得更为明显。

因此，本发明的高固含量涂料组合物作为高固含量油漆具有优异的性能，它可用于各种用途，包括机动车，建筑构造，家用电器，以及包括个人电脑和移动电话的信息设备。这些组合物适于对要求优异外观、耐候性、和耐磨性的机动车的外部进行涂布。本发明的涂料组合物适于对门镜的躯壳，或者塑料零件，轮子零件等等进行涂布；适用作新汽车表面修饰层的油漆；或者适用作机动车的修补油漆。另外，本发明的涂料组合物适合于要求耐候性和表面光洁度在很高水平的透明面漆。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
聚异氰酸酯	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9	a-10	a-11
分子量为 700 或更低的组分的含量	36%	44%	53%	34%	45%	50%	28%	29%	46%	38%	21%
Mn	751	701	655	780	690	694	740	788	603	704	790
Mw	1091	1013	933	1120	990	2070	967	1125	737	934	1018
Mw/Mn	1.45	1.45	1.42	1.44	1.43	2.98	1.31	1.43	1.22	1.33	1.28
NCO%	18.7%	18.7%	18.8%	18.8%	18.2%	16.3%	19.5%	18.8%	20.9%	20.3%	20.6%
粘度 (mPa.s)	571	463	365	570	360	509	460	650	430	550	710
fn	3.34	3.12	2.92	3.49	2.99	2.69	3.43	3.53	2.88	3.41	3.83
粘度/fn	171	148	125	163	120	189	131	184	146	161	203

表 1 (续)

	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17			实施例 18	
	a-12	a-13	a-14	a-15	a-16	P-6	P-7	a-17	P-8	a-18
聚异氰酸酯 分子量为 700 或更低的 组分的含量	36%	31%	20%	29%	21%	96%	14%	38%	18%	42%
Mn	679	679	788	704	790	456	835	668	764	635
Mw	890	1001	1037	934	1018	488	1125	934	935	801
Mw/Mn	1.31	1.47	1.32	1.33	1.29	1.07	1.35	1.40	1.22	1.26
NCO%	19.1%	20.3%	20.3%	20.3%	20.6%	19.4%	19.6%	19.5%	20.8%	20.4%
粘度 (mPa·s)	680	440	780	550	710	50	1100	450	1280	580
fn	3.09	3.30	3.81	3.40	3.82	2.11	3.90	3.10	3.78	3.08
粘度/fn	220	133	205	162	204	24	282	145	338	188

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
P-1	30%	40%	50%			55%
P-2				30%	50%	
P-3	70%	60%	50%	70%		
P-4					50%	
P-5						45%

表 3

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
聚异氰酸酯	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	b-7	b-8	b-9	b-10
分子量为 700 或更低的组分的含量	87%	65%	40%	62%	71%	94%	16%	48%	71%	69%
Mn	513	506	723	621	574	491	938	655	574	592
Mw	589	556	841	726	643	526	1310	835	643	686
Mw/Mn	1.15	1.10	1.16	1.17	1.12	1.07	1.40	1.27	1.12	1.16
NCO%	18.6%	17.5%	19.7%	19.8%	20.6%	18.9%	18.6%	20.5%	20.6%	23.2%
粘度 (mPa·s)	150	380	850	500	450	120	1100	850	450	1300
fn	2.28	2.11	3.39	2.93	2.82	2.21	4.15	3.20	2.82	3.27
粘度/fn	66	180	251	171	160	54	265	266	160	398

表 4

	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
聚异氰酸酯	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7
油漆粘度 (mPa·s)	O	O	O	O	O	O	O
凝胶部分	O	O	Δ	O	Δ	O	O

表 4 (续)

	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32
聚异氰酸酯	a-8	a-9	a-10	a-11	a-12	a-13	a-14
油漆粘度 (mPa·s)	Δ	O	O	Δ	Δ	O	Δ
凝胶部分	O	O	O	O	O	O	O

表 5

	对比例 11	对比例 12	对比例 13	对比例 14	对比例 15	对比例 16	对比例 17	对比例 18
聚异氰酸酯	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	b-7	b-8
油漆粘度 (mPa·s)	O	O	x	O	O	O	x	x
凝胶部分	x	x	O	x	x	x	O	O

表 6

	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	实施例 38	对比例 19	对比例 20
固化剂组合物	a-13	a-14	a-15	a-16	a-17	a-18	b-9	b-10
油漆粘度 (mPa·s)	○	○	○	○	○	○	○	×
凝胶部分	○	○	○	○	○	○	×	○
耐磨性	○	○	○	○	○	○	×	×

表 7

	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44	实施例 45	对比例 21	对比例 22	对比例 23
聚异氰酸酯组合物	a-12	a-13	a-14	a-15	a-16	a-17	a-18	b-8	b-9	b-10
油漆粘度 (mPa·s)	○	○	○	○	○	○	○	Δ	○	×
凝胶部分	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐磨性	○	○	○	○	○	○	○	Δ	Δ	×